

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

Studijní program: B2341 Strojírenství
Studijní obor: 3911R018 Materiály a technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

**Povrchová úprava polymerních materiálů využitím
atmosférické trysky**

**Surface modification of polymer materials using
atmospheric jet**

KMT – B – 198

David Vaněk

Vedoucí práce: Ing. Jiří Cerman, Ph.D.
Konzultant: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Počet stran: 43
Počet tabulek: 8
Počet obrázků: 12
Počet grafů: 6
Počet příloh: 1

Datum 25.05.2012

Anotace

Bakalářská práce se zabývá povrchovými úpravami polypropylenu s využitím plazmatu za atmosférického tlaku. Plazma bylo generováno atmosférickou tryskou, která pracuje s klouzavým obloukovým výbojem (GAD). Mnohé materiály se vyznačují nízkým povrchovým napětím, což znemožňuje nebo znesnadňuje jejich lepení, barvení či potiskování. Účelem celého procesu je zlepšení povrchových vlastností upravovaného polypropylenu, především zvýšení jeho povrchového napětí. Dále tato práce zkoumá vliv výšky atmosférické trysky nad modifikovaným vzorkem a rychlost posuvu atmosférické trysky vzhledem ke vzorku.

Klíčová slova

plazma, atmosférická tryska, modifikace polymerů, polypropylen, klouzavý obloukový výboj (GAD)

Annotation

The bachelor thesis deals with surface modification of polypropylene using plasma under atmospheric pressure. Plasma was generated by an atmospheric jet, which works with gliding arc discharge (GAD). Many materials have a low surface tension, which either makes impossible their bonding, coloration, printing or makes it more complicated. The purpose of the process is to improve the surface properties of the modified polypropylene, especially to increase its surface tension. Furthermore, this thesis examines the influence of the atmospheric jet height on the sample and the speed of the atmospheric jet shift against the sample.

Key words

plasma, atmospheric jet, modification of polymer, polypropylene, gliding arc discharge (GAD)

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Touto cestou bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jiřímu Cermanovi, Ph.D. za obětavou pomoc při řešení zadaného tématu nejen v teoretické rovině, ale i za vedení při praktickém měření. Dále bych chtěl poděkovat Prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc., Ing. Martě Horákové, Ph.D. a v neposlední řadě firmě SurfaceTreat, ve které samotné měření probíhalo.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	8
1. Úvod.....	9
2. Teoretická část	10
2.1 Plazmové výboje a jejich využití.....	10
2.1.1 Plazma.....	10
2.1.2 Nízkotlaké plazmové výboje	11
2.1.2.1 Stejnosměrný výboj – DC.....	11
2.1.2.2 Radiofrekvenční výboj – RF.....	11
2.1.2.3 Mikrovlnný výboj – MW.....	11
2.1.3 Atmosférické plazmové výboje	12
2.1.3.1 Klouzavý obloukový výboj - GAD.....	12
2.1.3.2 Korónový výboj	14
2.1.3.3 Dielektrický bariérový výboj - DBD	14
2.1.3.4 Atmosférický doutnavý výboj – APGD	15
2.1.4 Modifikace polyolefinů.....	16
2.1.4.1 Chemická modifikace	16
2.1.4.2 Fyzikální modifikace	16
2.1.4.3 Aplikace fyzikální modifikace polymerů	17
2.2 Povrchová energie, povrchové napětí.....	18
2.3 Polypropylen	20
3. Experimentální část.....	22
3.1 Použité analýzy.....	22
3.1.1 Měření kontaktního úhlu kapkovou metodou.....	22
3.1.2 Měření povrchové energie inkousty Arcotest.....	23
3.1.3 Měření povrchové energie Fixy a Quicktestem38 Arcotest	23

3.2 Použité zařízení	25
3.3 Použitý substrát a jeho příprava	28
3.4 Postup modifikace	29
3.5 Výsledky.....	29
3.5.1 Měření kontaktního úhlu kapkovou metodou.....	29
3.5.2 Měření povrchové energie inkousty Arcotest.....	35
3.5.3 Měření povrchové energie fixy Arcotest	36
4. Diskuze výsledků	37
5. Závěr	39
6. Zdroje	40
7. Seznam příloh.....	43

Seznam použitých zkratek a symbolů

APGD	-	atmosférický doutnavý výboj
aPP	-	ataktický polypropylen
CH ₃	-	methylová skupina
C ₃ H ₈ O	-	izopropylalkohol
DBD	-	dielektrický bariérový výboj
DC	-	stejnoseměrný výboj
GAD	-	klouzavý obloukový výboj (Gliding arc discharge)
i-PP	-	izotaktický polypropylen
MW	-	mikrovlnný výboj
PP	-	polypropylen
RF	-	radiofrekvenční výboj
sPP	-	syndiotaktický polypropylen
T	-	termodynamická teplota [K]
θ	-	kontaktní úhel [°]
γ	-	mezifázová energie [N/m]
γ_{sv}	-	mezifázová energie na rozhraní podložky a plynu [N/m]
γ_{sl}	-	mezifázová energie na rozhraní podložky a kapaliny [N/m]
γ_{lv}	-	mezifázová energie na rozhraní kapaliny a plynu [N/m]

1. Úvod

V současné době je patrná snaha o dosažení co možná nejlepších vlastností materiálů při současném udržení co nejnižších nákladů. Jedním z trendů dnešní doby jsou povrchové úpravy materiálu, které se u plastů provádějí především z důvodu zvýšení povrchové energie. Nízké hodnoty povrchové energie komplikují finální operace, jako jsou např. potiskování, lakování a lepení daného materiálu [1,2].

Povrchové úpravy je možno provádět několika způsoby. Jejich obecné dělení je na chemické a fyzikální povrchové úpravy. Povrchové úpravy chemickými procesy však ne vždy splňují dnešní ekologické představy. Z tohoto důvodu je patrná snaha o jejich nahrazování povrchovými úpravami na fyzikální bázi. Především se dostávají do popředí plazmové fyzikální procesy. V dnešní době jsou využívány nízkotlaké plazmové úpravy a plazmové úpravy za atmosférického tlaku. K provádění úprav za sníženého tlaku je potřeba vakuového zařízení, což celý proces dělá složitějším a finančně náročnějším. Plazma generována za atmosférického tlaku je uživatelsky příjemnější, což je jeden z důvodů, proč je v současné době podrobováno intenzivnímu výzkumu a vývoji [3,4,5].

Tato bakalářská práce je zaměřena na plazmovou povrchovou úpravu polypropylenu, kde plazma bylo generováno za atmosférického tlaku atmosférickou tryskou využívající klouzavý obloukový výboj. Zpracování bakalářské práce probíhalo ve spolupráci s firmou SurfaceTreat, a.s., která se na povrchové úpravy materiálů plazmovou modifikací specializuje.

V první části bakalářské práce je krátce představeno plazma a plazmové výboje. Dále je pozornost zaměřena především na uvedení obvyklých typů modifikací polyolefinů, povrchovou energii a materiál polypropylen. V experimentální části jsou popsány analýzy, využité v bakalářské práci, které slouží k vyhodnocování modifikace a v neposlední řadě také použité modifikační zařízení, testovaný materiál a samotný postup modifikace. Na závěr je zařazeno shrnutí výsledků a jejich diskuze.

2. Teoretická část

2.1 Plazmové výboje a jejich využití

2.1.1 Plazma

Plazma je čtvrté skupenství hmoty, které je vytvářeno působením velkého množství energie na plyny. Za určitých podmínek plazmatem označujeme částečně nebo plně ionizovaný plyn, směs atomových jader a elektronů uvolněných z atomového obalu, případně jistého množství neutrálních atomů a dalších částic. Plazma vyplňuje 99 % hmoty vesmíru. V pozemských podmínkách se objevuje jen zřídka, protože pro vznik plazmatu tu většinou nejsou dostatečné teploty a energie. Na Zemi se vyskytuje např. v podobě blesků při bouřce či jako polární záře. Od plynů se plazma odlišuje volnými nosiči nábojů, což ho činí vodivým. Elektrická vodivost závisí na tom, jestli je plazma slabě či silně ionizovaná. Dalšími typickými vlastnostmi plazmatu jsou kvazineutralita a kolektivní chování (jeví se jako jeden celek, kde nabitě částice ovlivňují pohyb dalších nabitých částic na poměrně velké vzdálenosti). Kvazineutralita je schopnost zaujímat co největší objem a obsahovat průměrně stejný počet kladně a záporně nabitých částí. Dále můžeme plazma rozdělit na vysokoteplotní a nízkoteplotní. Vysokoteplotní plazma můžeme pozorovat například při nukleárním výbuchu či v atmosféře hvězd. Nás však zajímá nízkoteplotní plazma ($T < 10\,000\text{ K}$), která se liší od vysokoteplotního plazmatu vyznačuje nízkým tlakem, dobrou selektivitou a efektivností až 90 %. Plazma je v současné době využívána např. na leptání, stříkání, nanášení kovů, dále se plazma uplatňuje u laserů, obrazovek a osvětlovací techniky. Také se s ním rozkládají těkavé organické látky [6,7,8]. Nás však zajímá jeho využití pro povrchové úpravy polymerů, kde s jeho pomocí zvyšujeme povrchovou energii.

Známe několik druhů plazmových výbojů. Jsou to např. stejnosměrný výboj, radiofrekvenční výboj, mikrovlnný výboj, dielektrický bariérový výboj, atmosférický doutnavý výboj, korónový a námi použitý klouzavý obloukový výboj (GAD) [1,2].

2.1.2 Nízkotlaké plazmové výboje

2.1.2.1 Stejnosměrný výboj – DC

Tento plazmový výboj je základním a nejstarším používaným typem tzv. doutnavého výboje. Výboj je vytvářen mezi dvěma elektrodami napájenými stejnosměrným napětím (DC). Doutnavý DC výboj je vhodný např. pro naprašování kovů. Nelze ho však využít na naprašování dielektrických materiálů nebo pro depozici dielektrických vrstev, protože v takovém případě dojde k hromadění opačného náboje na povrchu dielektrika, postupnému snižování elektrického pole a k následnému vyhasnutí výboje [1].

2.1.2.2 Radiofrekvenční výboj – RF

Tento typ výboje je charakterizován budícím střídavým napětím. Pro běžně používané plyny se oblast frekvence mezi iontovou a elektronovou plazmovou frekvencí pohybuje řádově v rozmezí od 100 kHz až do 30 MHz. Jedná se o frekvence, kdy těžké částice (ionty) již nestíhají reagovat na změny polarity elektrického pole a stávají se téměř nepohyblivými, zatímco elektrony změny pole sledují. Nejčastěji používanou frekvencí u RF výbojů je 13.56 MHz, což odpovídá frekvenci, kdy imobilní jsou těžké částice (ionty) a lehké částice (elektrony) stíhají reagovat na změny elektrického pole. Největší předností těchto výbojů je, že jejich existence není závislá na vodivosti naprašovaného materiálu nebo vytvářené vrstvy [1].

2.1.2.3 Mikrovlnný výboj – MW

Mikrovlnný výboj může vznikat v širokém rozmezí tlaků. Interval tlaku se pohybuje v hodnotách od jednotek Pa až do tlaku atmosférického. Frekvence budícího elektromagnetického vlnění se pohybuje řádově v jednotkách GHz. V praxi se nejčastěji používá dohodnutá frekvence 2,45 GHz. Mikrovlnné plazma má ve srovnání se stejnosměrným, případně vysokofrekvenčním výbojem až desetkrát vyšší teplotu elektronů. Díky vysoké teplotě je i reaktivita tohoto plazmatu podstatně vyšší, neboť je v něm mnohem větší zastoupení ionizovaných molekul. Mikrovlnné plazma je široce používáno pro studium chemických reakcí v důsledku vysoké energie částic. Uplatnění však nachází i v oblasti povrchového leptání syntetických polymerních materiálů i pro úpravu povrchových vlastností kovů a jejich slitin.

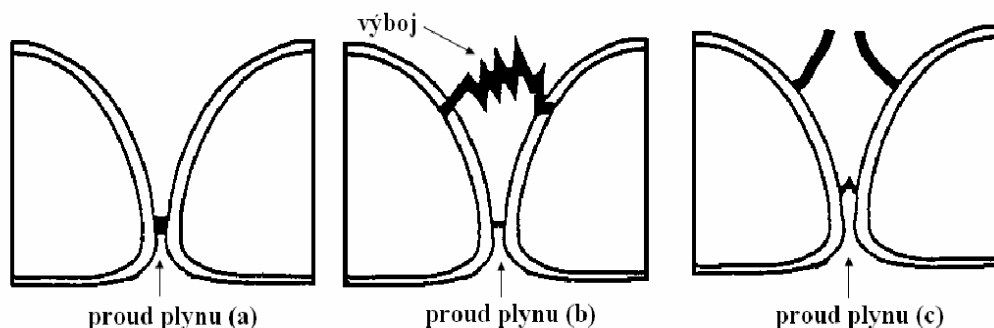
V poslední době se progresivně uplatňují i aplikace v oblasti osvětlovací techniky [9].

2.1.3 Atmosférické plazmové výboje

2.1.3.1 Klouzavý obloukový výboj – GAD

Tomuto výboji se budu věnovat podrobněji, protože je v této práci používán.

Klouzavý obloukový výboj, neboli Gliding arc discharge (GAD) je jedním z atmosférických výbojů, s kterým lze generovat nerovnovážné plazma poměrně jednoduše a levně. Zároveň je při něm vyvinut silný výboj za atmosférického či sníženého tlaku s vysokou selektivností a efektivitou. Patří mezi nerovnovážné plazmatické výboje, protože elektrony a ionty mají odlišné Maxwellovo rozdělení s rozdílnými teplotami. Všechny částice potom mohou být ve své termodynamické rovnováze. Během vývoje plazmatického výboje se teplota plynu přibližuje k 3 000 K. Pro tuto relativně nízkou teplotu je tento výboj považován za studený výboj. V dnešní době se již teplota uměle vytvořeného výboje může pohybovat i při pokojové teplotě [6,10].

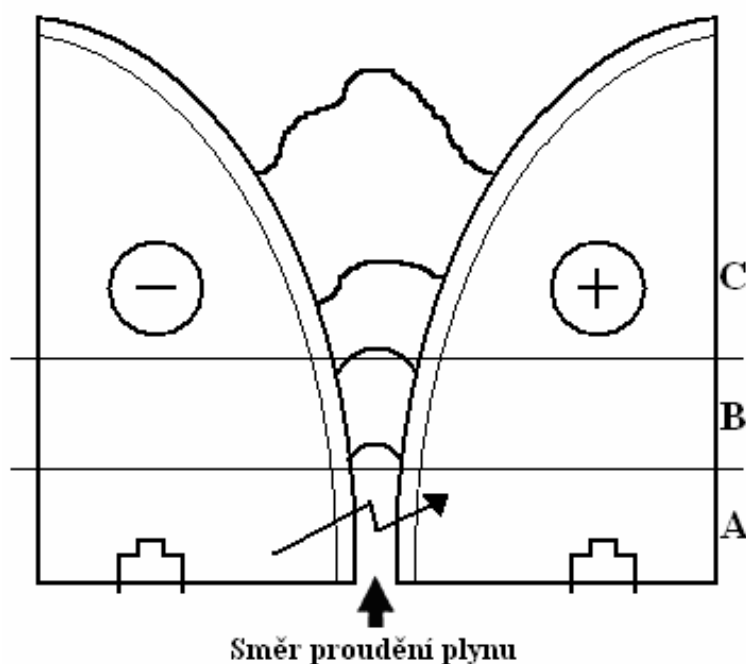


Obr. 1 Vývoj klouzavého obloukového výboje: a) vznik výboje v místě s nejmenší vzdáleností elektrod, b) oblouk výboje je vyfukován proudem plynu, c) expanze oblouku [6].

Výboj vzniká mezi dvěma elektrodami, které jsou u tohoto typu výboje zaobleny. Při dodání pracovního napětí se v nejužším místě jejich zaoblení plyn zapálí a vznikne elektrický oblouk (vzdálenost v nejužším místě se udává v rozmezí 1 až 4 mm). Následně je strháván proudem plynu a klouže po zaoblených elektrodách, až nakonec zcela zanikne. Jeho zánikem se přeruší elektrický obvod

a na elektrodách se zvýší napětí. To způsobí, že se v nejužším místě opět výboj zapálí a tento postup se opakuje do té doby, dokud je přiváděno dostatečné napětí. V oblasti zapálení výboje je výboj rovnovážný. V zápětí však výboj přechází do nerovnovážného stavu (prouděním plynu a skluzem oblouku po elektrodách). Nerovnovážný stav má cca 80 % zastoupení, proto při atmosférickém tlaku považujeme GAD za výboj nerovnovážný. Hlavními parametry k posouzení poměru rovnovážného a nerovnovážného výboje jsou množství dodané energie a průtok plynu. Napětí na elektrodách může být v rozmezí od 0.5 do 10 kV a výbojový proud může mít hodnoty od 0.1 do 5 A. Ideální rychlost proudícího plynu je 10 ms^{-1} a více [6,10].

Rozeznáváme 3 části vývoje klouzavého obloukového výboje.



Obr. 2 Jednotlivé části vývoje obloukového klouzavého výboje: A) oblast elektrického průrazu, B) oblast rovnovážného plazmatu, C) oblast nerovnovážného plazmatu [6]

- A. Oblast elektrického průrazu – v této fázi dojde k vznícení s rychlým poklesem napětí na elektrodách. Následně roste proud výbojem, s čímž souvisí i zvýšení teploty plynu.
- B. Oblast rovnovážného plazmatu – tato oblast se vyznačuje vysokou teplotou elektronů i neutrálního plynu (až 10 000 K).

C. Oblast nerovnovážného plazmatu – oblast termodynamické nerovnováhy, kdy si elektronová teplota a teplota neutrálního plynu již neodpovídají. Elektronová teplota je řádově vyšší, než je teplota neutrálního plynu. Následuje zhasnutí výboje a objevuje se nový výboj v oblasti A. Dochází k prudkému ochlazení plazmatu až na teplotu 1 000 – 3 000 K, zatímco elektronová teplota je stále v rozmezí 15 000 – 20 000 K [6,10].

2.1.3.2 Korónový výboj

Korónový výboj je jednou z nejčastěji používaných možností průmyslového použití atmosférického plazmatu. Často bývá charakterizován jako lokálně termodynamicky nerovnovážný výboj s nízkou proudovou hustotou [11]. Většina energie je uvolněna v malém objemu v těsné blízkosti nějaké hrany či špičky. Termodynamická nerovnováha je u tohoto výboje zajištěna silnou prostorovou nehomogenitou elektrického pole. Pokud je vzdálenost elektrod větší jak tato nehomogenita, nedojde ke vzniku oblouku a výboj zůstane lokalizovaný pouze v okolí elektrody [1].

Korónový výboj je vytvářený pomocí ionizace vzduchu mezi dvěma elektrodami. Na elektrody je přiváděno vysoké napětí a výboj proudu o vysoké frekvenci vytváří světélkující záření. Kyslíkové a dusíkové radikály jsou urychlovány v elektrickém poli a předávají svoji energii na povrch polymeru. Vytvářené ionty atakují polymerní řetězce na povrchu materiálu, kde penetrují povrch až do hloubky 10 mikrónů v závislosti na jejich kinetické energii [12].

V současné době je korónový výboj velmi využíván díky své účinnosti a ekonomičnosti. Jeho nevýhodou je především to, že modifikovaný povrch opracovává nehomogenně. Tato skutečnost limituje jeho využívání v budoucnu. Z důvodu nehomogenit na povrchu opracovávaných substrátů, které přímo souvisí s vlastnostmi koróny, byl vynalezen dielektrický bariérový výboj, který tyto účinky ve velké míře eliminuje [11].

2.1.3.3 Dielektrický bariérový výboj - DBD

Dielektrický bariérový výboj vzniká mezi dvěma rovnoběžnými elektrodami, z kterých je jedna pokryta dielektrikem. Jako dielektrikum se nejčastěji používají

sklo, křemen a keramické materiály. Dielektrický materiál je přítomen především proto, aby byla zajištěna stabilní úprava v plazmatu. Vzdálenost mezi elektrodami bývá řádově v mm a je úměrná přenesenému náboji. Vzhledem k přítomnosti nevodivé bariérové vrstvy je výboj buzen střídavým napětím. Napětí mezi elektrodami je obvykle v rozsahu 1 – 100 kV.

Dielektrický bariérový výboj vznikne v momentu, kdy na elektrody připojíme vysoké střídavé napětí s amplitudou větší než je průrazné napětí plynu mezi elektrodami. Dielektrická bariéra slouží jako kondenzátor, čímž je omezeno množství energie ve výboji. Při elektrickém průrazu dochází k nabíjení dielektrické bariéry, čímž dojde k poklesu napětí v plynu pod průrazné napětí a výboj zanikne. K dalšímu elektrickému průrazu může dojít zvýšením napětí, nebo změnou polarity. Proto se k napájení dielektrického doutnavého výboje používá střídavé napětí [1,11,13,14].

2.1.3.4 Atmosférický doutnavý výboj – APGD

Hlavním charakteristickým znakem APGD výboje je radiální prostorová homogenita. Nevykazuje ani filamentární ani trsový charakter. Tento výboj lze vytvořit několika způsoby a jeho vlastnosti jsou značně odlišné v závislosti na účelu využití. Jestliže ho používáme pro plnění plynového laseru, tak se jedná o pulzní výboj s amplitudou proudu až několik ampér. Zatímco pro plazmové výboje naopak nemá pulzní charakter. Stabilizace tohoto výboje je složitější než u koróny. Pro udržení stabilního výboje je nutná vhodná atmosféra (např. čisté helium) a frekvence vyšší než 1 kHz. Používá se i nahrazení jedné elektrody mřížkou. Pro vytvoření tohoto výboje musí být alespoň jedna elektroda pokryta dielektrikem. Výboj je také možné vytvořit pomocí tzv. multikorónového výboje. Další charakteristikou je jedna velmi krátká proudová špička na polovinu cyklu. Mimo špičku je velikost proudu velmi malá, ale není nulová. Na začátku výboje se začne zvyšovat hustota iontů, a to vede k vytvoření katodového spádu. Ten se ztenčuje až do dosažení maximálního proudu. Po dosažení špičky se začne katodový spád pomalu rozšiřovat, naopak se zmenšuje kladný sloupec. Pokud je budicí frekvence dostatečná a vytvořil se kladný sloupec, znamená to, že je zde dostatek elektronů k vytvoření dalšího výboje při slabém elektrickém poli. Toto je nutná podmínka pro vznik APGD. Maximální hustota elektronů a iontů ve výboji je řádově 10^{11} cm^{-3} , elektronová hustota těsně před zahájením výboje by měla být větší než 10^6 cm^{-3} .

Hlavní výhodou tohoto výboje je vyšší hustota energie než u koróny. Výsledek zpracování je kvalitativně srovnatelný s výsledkem získaným při nízkotlakém zpracování. Hlavní nevýhodou jsou vyšší nároky na stabilizaci a udržení výboje a citlivost na přítomnost nečistot [1].

2.1.4 Modifikace polyolefinů

Modifikací polyolefinů rozumíme povrchovou úpravu polymeru za účelem zvýšení povrchové energie, a tím i smáčivosti (schopnost kapaliny přilnout k některým pevným materiálům), prováděné většinou před finální úpravou povrchu, jako je např. lakování, potiskování, lepení, apod. V současné době známe dva hlavní způsoby modifikace polymeru, a to chemický a fyzikální [1].

2.1.4.1 Chemická modifikace

Chemické úpravy modifikují chemické složení nebo strukturu povrchu materiálu při přímé chemické reakci s daným roztokem (mokrý úpravy) nebo vytvářejí kovalentní vazbu vhodné chemické skupiny, případně makromolekulárního řetězce k povrchu materiálu (povrchové roubování) [3].

Mezi chemické operace patří např. odmašťování, moření, fosfatizace, apod. Jde vlastně o funkcionalizaci povrchu. Největší nevýhodou této technologie je její ekologická závadnost [1].

2.1.4.2 Fyzikální modifikace

Mezi fyzikální operace modifikace polymerů řadíme především broušení, smirkování, pískování, ultrazvukové čištění, ožehnutí plamenem, ozařování UV zářením, plazmatické úpravy (iontové bombardování), apod. Metody založené na mechanickém zvrásnění však nemají příliš velkou účinnost a u metod založených na tepelném ovlivnění povrchu je pro změnu nebezpečí znehodnocení výrobku degradací v důsledku použití zvýšených teplot [1,2]. V závislosti na výše zmíněných skutečnostech získává čím dál větší popularitu modifikace plazmovým výbojem, která za určitých okolností může nahradit všechny ostatní metody. Její přednosti jsou především v ekologické nezávadnosti a vysoké rychlosti, se kterou lze dosáhnout podstatných povrchových vlastností [1].

Fyzikální úpravy, respektive modifikace povrchu daného materiálu lze rozdělit do dvou hlavních kategorií:

A. modifikace povrchové vrstvy materiálu

B. depozice tenké vrstvy na povrch materiálu

Vzhledem k nereaktivnímu povrchu většiny materiálů je pro první kategorii nezbytná tvorba poměrně vysoce energetických částic, radikálů, iontů, molekul v excitovaných stavech apod. Důležitým efektem modifikace povrchové vrstvy může být leptání povrchu, kdy je měněna morfologie povrchu a dochází ke vzrůstu drsnosti a tedy zvětšení plochy povrchu, což má příznivý následek ve zvýšení adheze (přilnavosti) k dalšímu materiálu v případě nanášení vrstvy nebo spojování materiálů (lepení) [3]. Tloušťka ovlivněné vrstvy dosahuje velikosti až několik mikrometrů a je dána parametry plazmového výboje (tlak, výkon, plyn, čas, atd.) [1].

2.1.4.3 Aplikace fyzikální modifikace polymerů

Modifikace polymerů fyzikální cestou je prováděna na hotových výrobcích i na práškových substrátech. Z fyzikálních metod byla v minulosti nejvíce rozšířená metoda modifikace povrchu plamenem, využívaná zejména k aktivaci povrchu polymeru před lakováním. Tohoto procesu se využívá např. v automobilovém průmyslu, kde se lakují polymerní díly, jako jsou nárazníky a kryty zrcátek. Dalšími používanými metodami fyzikální modifikace jsou např. modifikace UV zářením a modifikace gama zářením.

Z metod využívajících plazma je nejrozšířenější využití korónového výboje. Tento postup se často používá např. v obalové technice pro modifikaci fólií. Jedná se o plazmovou modifikaci, kde materiál prochází mezi napájenou elektrodou a uzemněným držákem. Existují však různé způsoby modifikace povrchu polymerních materiálů ve formě fólií, bloku či práškového materiálu.

Jedním ze systémů aplikace plazmatu na substrát je systém JET. Jedná se o princip trysky, kde je plazma generována v trubici a prouděním pracovního plynu z ní tryská ven. Výhodou takového systému je možnost řazení několika trysek vedle sebe, a tím modifikace v širokém pásmu [1].

V našem případě je tvorba plazmatu zajištěna průchodem stlačeného vzduchu přes vysokonapěťový elektrický výboj. Elektrický výboj předá energii elektronům, které se odtrhnou z elektronového obalu plynů a molekula se roztrhne (ionizace). Elektrony pak narážejí do molekul nosného plynu, a pokud se jedná o plastické srážky, generují se tak ionty, radikály a excitované částice [7,10]. Při kontaktu s povrchem materiálu je plazma vysoce aktivní. Vzniklé částice mohou vytvářet vrstvy, vyvolávat chemické reakce nebo se jich aktivně účastnit. Dalším efektem plazmové modifikace je naprosto čistý povrch až na molekulární úrovni, takže povrch je zbaven různých nečistot (tuků, mastných kyselin, prachu, bakterií). V současné době je ve velké míře využíváno nízkotlaké plazmové modifikace. Toto řešení je však velmi nákladné, protože je nezbytné vakuové zařízení a proces modifikace není kontinuální. Od tohoto řešení se postupně upouští a je nahrazováno levnějším plazmovým výbojem atmosférickým. Pro sériovou výrobu je velmi výhodná možnost in-line zařazení atmosférické plazmové modifikace do výrobního procesu. To znamená, že není nezbytná nákladná reorganizace výrobního postupu [1,2].

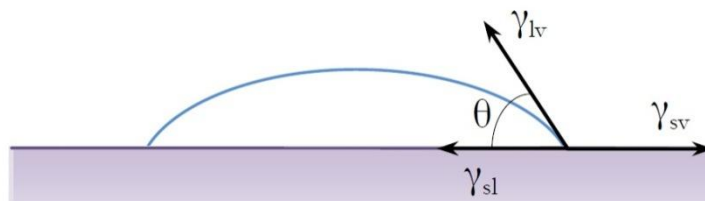
2.2 Povrchová energie, povrchové napětí

Povrchové napětí je způsobeno přitažlivými silami mezi molekulami kapaliny s cílem zmenšit na minimum svůj povrch. To znamená, že se povrch tekutiny snaží zmenšit na minimum svojí energii. Kdyby na kapalinu nepůsobily žádné vnější síly, měla by tvar koule. Ta má při daném objemu nejmenší povrch. Ve skutečnosti (v gravitačním poli) setrvává volná hladina kapaliny ve vodorovné poloze. Každá její jiná poloha by zvětšila její povrch, což by bylo v rozporu s výše popsáním.

Povrchové napětí měříme v mN/m. Povrchové napětí můžeme měřit např. kapkovou metodou, kdy necháme kapat vodu a sledujeme odtrh kapky. Pro představu má voda při pokojové teplotě povrchovou energii 73 mN/m [15,16].

Pojmem povrchové napětí obvykle označujeme sílu působící kolmo na jednotkovou délku myšleného řezu ležícího v rovině tečné k povrchu v daném bodě. Derivací dostaneme vztah (1), kde dF je síla kolmá v rovině povrchu na úsečku délky dl [15].

$$\sigma = \frac{dF}{dl} \quad [\text{N/m}] \quad (1)$$



Obr. 3 Schematické znázornění interakce kapky s povrchem podložky [15].

Vztah mezi úhlem smáčení θ a jednotlivými mezifázovými rozhraními je dán Youngovou rovnicí. V daném uspořádání dochází k vyrovnávání mezifázových energií (γ [N/m]) jednotlivých rozhraní (dvojce kombinované z kapaliny (l – liquid), plynu (v – vapour) a pevné látky (s – solid)). θ je kontaktní úhel [°] [15].

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta \quad (2)$$

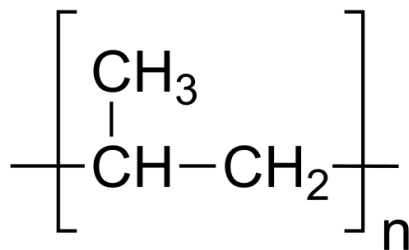
nebo

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (3)$$

Povrchové napětí je jedním z hlavních kritérií pro přilnavost laků, tiskařských barev, lepidel atd. na jakémkoli plastovém či kovovém povrchu. Ve většině případů platí, že čím vyšší povrchové napětí daný vzorek má, tím lepší je přilnavost již zmíněných lepidel, barev atd. při fixaci na povrch. U plastů je dáno nízké povrchové napětí samotnou strukturou materiálu, zatímco u kovů je nízké povrchové napětí způsobeno nečistotami např. v podobě tuků, olejů či otisků prstů. Jako obecný limit při určování povrchového napětí se udává hodnota 38 mN/m. Nad touto hodnotou by již měla být přilnavost dobrá nebo alespoň uspokojivá. V našem případě bylo povrchové napětí měřeno inkousty a fixy firmy Arcotest [17,18].

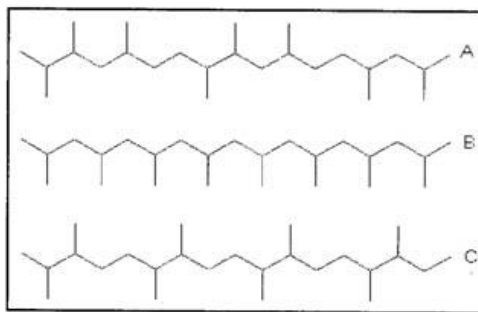
2.3 Polypropylen

Polypropylen je jeden z nejpoužívanějších typů plastů a používá se v široké škále aplikací. Jmenujme např. automobilový, potravinářský či textilní průmysl. Polypropylen je lineární a krystalický polymer patřící do skupiny termoplastů zvané polyolefiny. Vzniká polymerací a jeho hustota je 910 kg/m^3 . Charakteristická je pro něj methylová skupina CH_3 .



Obr. 4 Uspořádání polypropylenu [19].

Rozeznáváme tři druhy polypropylenu (ataktický, izotaktický a syndiotaktický), lišící se navzájem takticitou, což je pravidelnost uspořádání CH_3 skupin. Vzrůst takticity vede také ke vzrůstu stupně krystalinity, teploty tavení, pevnosti v napětí, pevnosti a tvrdosti [20,21]. Ataktický polypropylen (aPP) se vyznačuje nepravidelným uspořádáním CH_3 , nejnižší takticitou a má nízkou teplotu tání. Donedávna byl nežádoucím produktem, avšak dnes se již záměrně vyrábí. Využití našel např. v lepidlech, nebo při izolaci elektrických kabelů [20]. Izotaktický polypropylen (i-PP) má všechny methylové skupiny na jedné straně uhlíkového řetězce. Syndiotaktický polypropylen (sPP) má střídavé uspořádání CH_3 a zatím se příliš neprosadil. Stále však probíhá intenzivní výzkum syndiotaktického polypropylenu a jsou patrné snahy o jeho komercializaci. Z obchodních typů polypropylenů má v současné době největší podíl izotaktický polypropylen s více jak 95 % zastoupením a teplotou tavení mezi 160 až $170 \text{ }^\circ\text{C}$ [20,21].



Obr. 5 A) ataktický PP, B) izotaktický PP, C) syndiotaktický PP [21].

Polypropylen lze použít na různé výrobky, u nichž jsou žádány tuhost, mechanická pevnost a dobré elektroizolační vlastnosti [20]. Dobrá je také jeho svařitelnost, dlouhodobá tepelná použitelnost (až 100 °C), korozní odolnost a chemická odolnost. Dalšími jeho vlastnostmi jsou nízká hustota (je lehčí než voda), minimální absorpce vody a také fyziologická nezávadnost. Špatně ale odolává povětrnostním vlivům, především UV záření. Tento nedostatek se řeší přidáváním sází. Nízká otěruvzdornost a s ní související vrubová houževnatost ho činí nevhodným pro kluzné aplikace [22]. Další jeho slabší stránkou je hořlavost (odkapává).

Polypropylen se jako zástupce polyolefinů vyznačuje nízkým povrchovým napětím. Jeho hodnota se udává v rozmezí 25 – 30 mN/m a závisí i na obsažených aditivech (stabilizátory, plniva, pigmenty) [23].

Polypropylen se vyrábí vstřikováním, vytlačováním a např. desky lze také lisovat z granulí. Použití PP je velmi široké, pokusím se vystihnout alespoň některé jeho významné aplikace. Pro automobilový průmysl to jsou přístrojové desky, nárazníky, ventilátory. Tepelná a chemická odolnost umožňuje použití PP pro injekční stříkačky (sterilizační teplota), vodovodní potrubí, chemické armatury a díky zdravotní nezávadnosti lze použít PP na obaly potravin a na nádobí. Dalšími možnostmi využití PP jsou kondenzátory, strukturní lehčené dílce (zpěňované typy PP), textilní vlákna, lana (plavou na vodě) a polypropylenová stříž do koberců a technických tkanin [20,21,22].

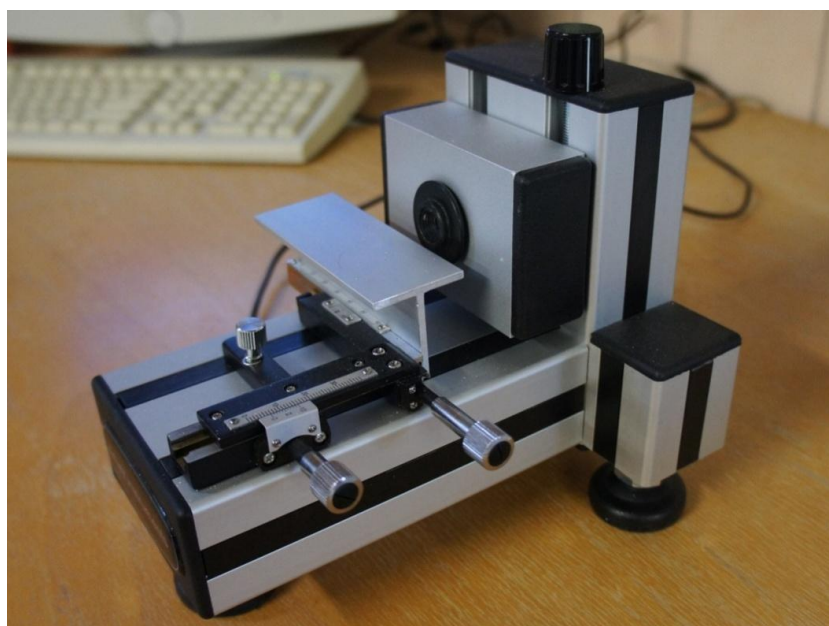
3. Experimentální část

3.1 Použité analýzy

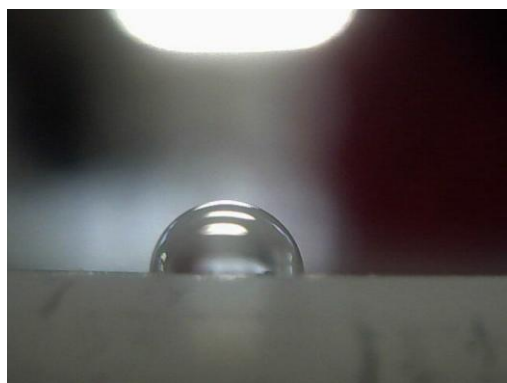
K vyhodnocení výsledků modifikace byly použity metody měření kontaktního úhlu a povrchové energie. Kontaktní úhel byl měřen kapkovou metodou pomocí zařízení pro měření smáčivosti See scan. Po měření kapkovou metodou následovalo měření povrchové energie inkousty a fixy firmy Arcotest.

3.1.1 Měření kontaktního úhlu kapkovou metodou

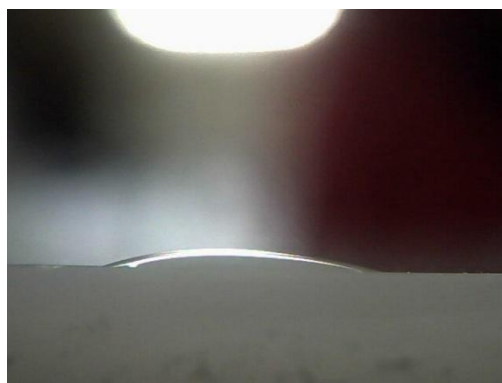
Měření kontaktního úhlu kapkovou metodou jsme prováděli přístrojem See scan. See scan je zařízení, které měří kontaktní úhel testovací kapaliny na rozhraní zkoušeného vzorku. V našem případě byl použit See scan firmy Advex Instruments. Tvoří ho hliníkové tělo, barevná kamera a pohyblivý stolek pro umístění vzorků [24]. Na okraj vzorku se nanese kapička testovací kapaliny (destilovaná voda) tak, aby jí snímala kamera See scanu. Kapky destilované vody byly na vzorek nanášeny jednokanálovou pipetou značky BIOHIT PROLINE s rozsahem objemů 0,5 – 10 μl . V našem případě byl objem jedné kapky 2,5 μl . Poté byla kapka vyfotografována a pomocí softwaru byly na fotografii určeny 3 body, podle kterých program určil kontaktní úhel na rozhraní. Toto měření se u každého vzorku opakovalo desetkrát pro učení statistické chyby.



Obr. 6 See scan od firmy Advex instruments



Zero sample - kontaktní úhel 95.04°



Vzorek č.1 - kontaktní úhel 24.86°

Obr. 7 Snímky z měření kontaktního úhlu u nemodifikovaného vzorku (Zero sample) a u nejintenzivněji modifikovaného vzorku č.1

3.1.2 Měření povrchové energie inkousty Arcotest

Testovací inkousty jsou kapaliny s definovaným povrchovým napětím. Jsou dodávány v uzavíratelných lahvičkách. Inkoust se na zkoumaný povrch může nanášet pipetou, vatovou tyčinkou nebo štětečkem, který je součástí víčka u 10 ml lahviček. Pokud zůstane inkoust alespoň po dobu 2 sekund jednolitý (netvoří kapičky, či se nestahuje), má daný vzorek povrchové napětí odpovídající hodnotě inkoustu, nebo vyšší. Doporučuje se nejprve použít inkoust o střední hodnotě 38 mN/m. Pokud vzorek této hodnotě odpovídá, pokračuje se měřením s vyššími hodnotami inkoustů do té doby, dokud se nanesený inkoust na povrchu měřeného vzorku neslije do malých kapiček. V případě, že vzorek této hodnotě neodpovídá, nadále měříme s nižšími hodnotami inkoustů do té doby, dokud nezůstane nanesený inkoust celistvý [17,18]. Pro naše měření jsme měli k dispozici balení sedmi 10 ml lahviček s následujícími hodnotami povrchového napětí: 28, 31, 35, 38, 41, 44, 48 mN/m.

3.1.3 Měření povrchové energie Fixy a Quicktestem38 Arcotest

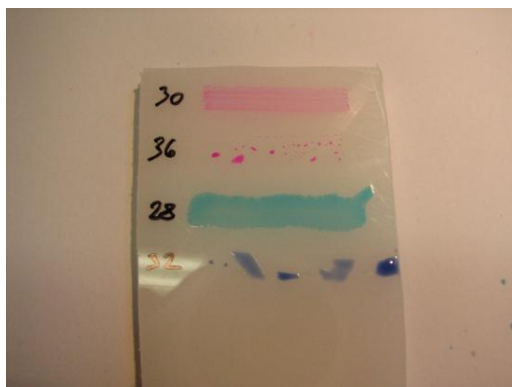
Testovací fixy také obsahují inkoust s přesně definovaným povrchovým napětím. Povrchové napětí zkoušeného materiálu se zjistí tahem plstěné špičky fixu po materiálu. Vyhodnocování hodnoty povrchového napětí je podobné jako u samotných inkoustů. Nanesený inkoust také musí zůstat minimálně 2 sekundy

celistvý, jinak dané hodnotě povrchového napětí neodpovídá. Tato metoda se vyznačuje velice jednoduchým použitím, rychlým měřením a minimální spotřebou testovacího inkoustu, který se nedá rozlít. Je tedy vhodná pro provozní pracovníky k rutinnímu měření, jehož výsledky jsou okamžitě známy [17,18]. Pro naše měření jsme měli k dispozici balení s 6 fixy s následujícími hodnotami povrchového napětí: 30, 36, 38, 40, 42, 44 mN/m.

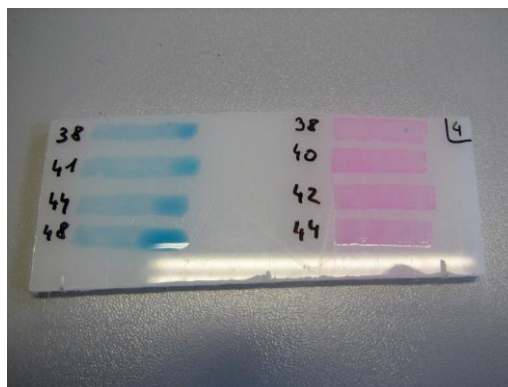
Quickest38 je testovací fix, který má povrchové napětí 38 mN/m. Používá se v případech, kdy k ověření stačí, jestli daný vzorek má či nemá povrchové napětí o hodnotě 38 mN/m. Pokud po nanesení zůstane plná linka, povrchové napětí je 38 mN/m a vyšší. Pokud se roztok začne stahovat do kapiček, povrchové napětí je menší. Vyznačuje se velice snadnou aplikací a čitelností díky výrazně červenému zbarvení. Testovací roztok fixu Quickest38 obsahuje rozpouštědla. Není proto vhodný na testování materiálů či povrchů, které rozpouštědly špatně odolávají [17,18].



Obr. 8 Inkousty, fixy a Quickest38 firmy Arcotest [17].



*Nemodifikovaný vzorek Zero sample –
povrchová energie 28 – 30 mN/m*

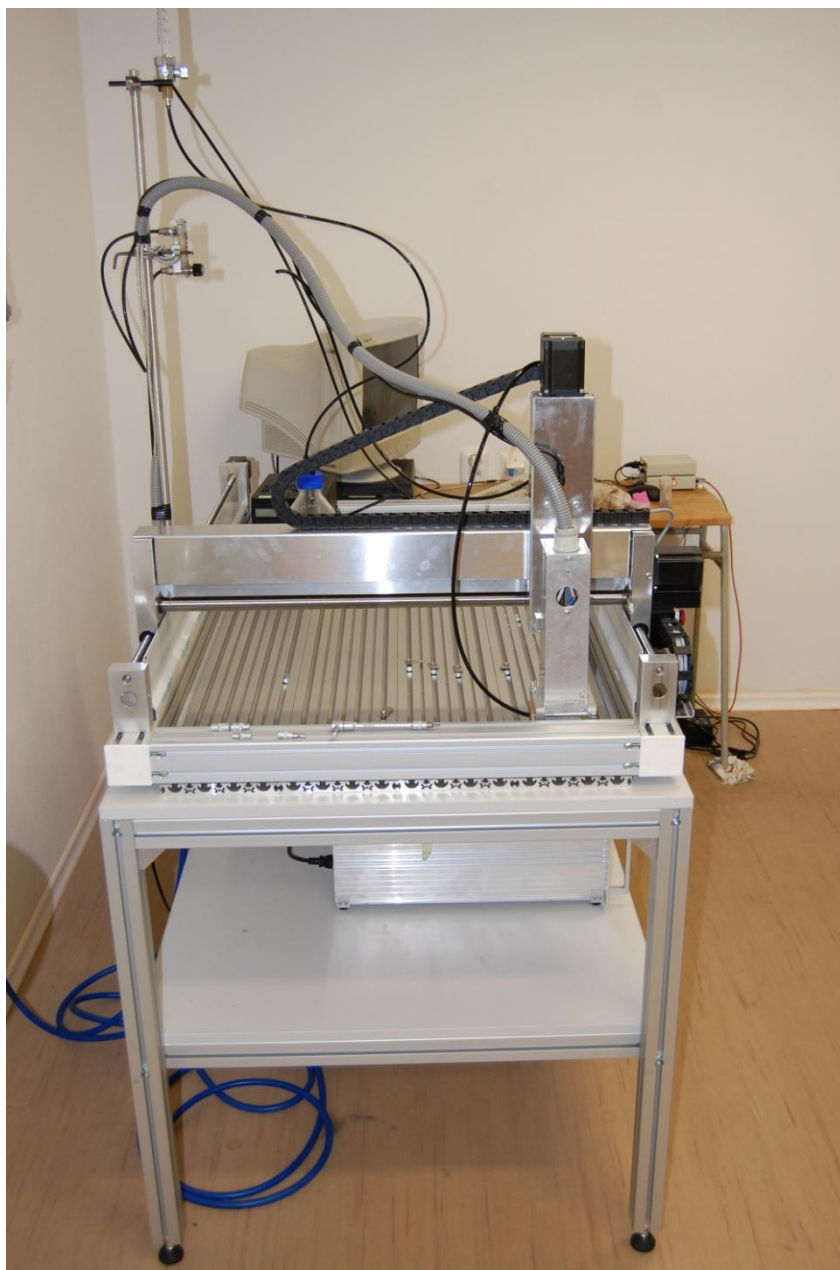


*Vzorek č.4 – povrchová energie
> 48 mN/m*

Obr. 9 Měření povrchové energie fixy a inkousty Arcotest

3.2 Použité zařízení

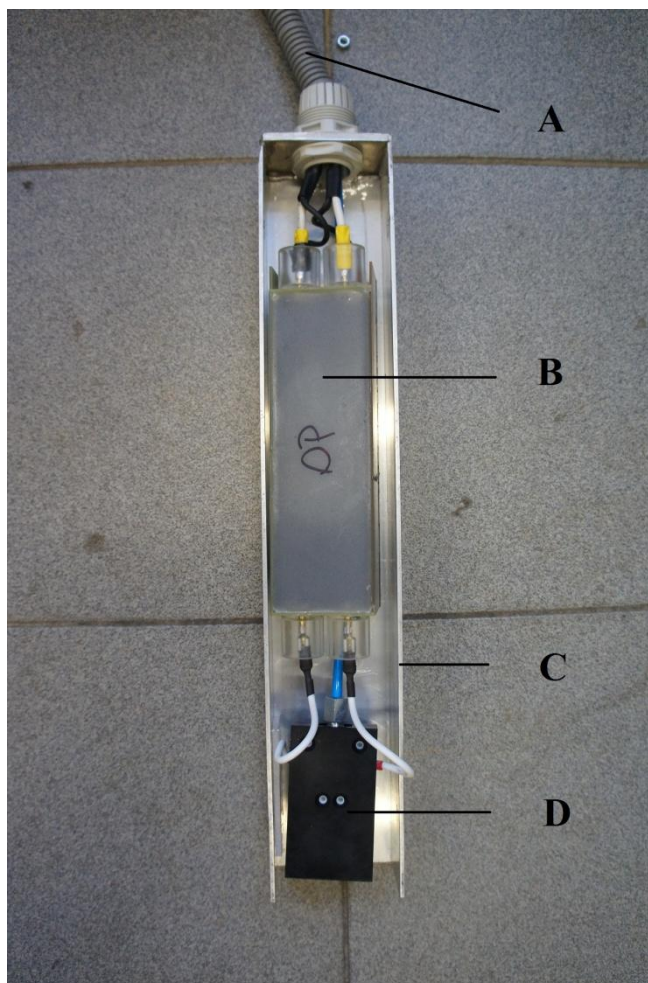
Zařízení pro plazmovou modifikaci polymerů se skládá ze samotné atmosférické trysky (Obr. 13), filtru, CNC plotru, elektrického zdroje a počítače viz obr. 11. Filtr, chránící okolní síť před rušením, je v jednom rámu společně s atmosférickou tryskou (Obr. 12). Tento rám je pomocí dvou šroubů přidělán k CNC plotru, který zajišťuje jeho pohyb v jednotlivých osách kartézského souřadného systému. Elektrickou průchodkou je atmosférické trysce přiváděno napětí a stlačený vzduch. Napětí dodává zdroj a je dodáváno trysce přes filtr. Stlačený vzduch produkuje kompresor a je dodáván přes redukční ventil a průtokoměr. Samotná atmosférická tryska se skládá ze dvou zaoblených nerezových elektrod a teflonového obalu. Tryska pracuje na principu klouzavého obloukového výboje, viz kapitola 2.1.3.1.



Obr. 10 Modifikační aparatura

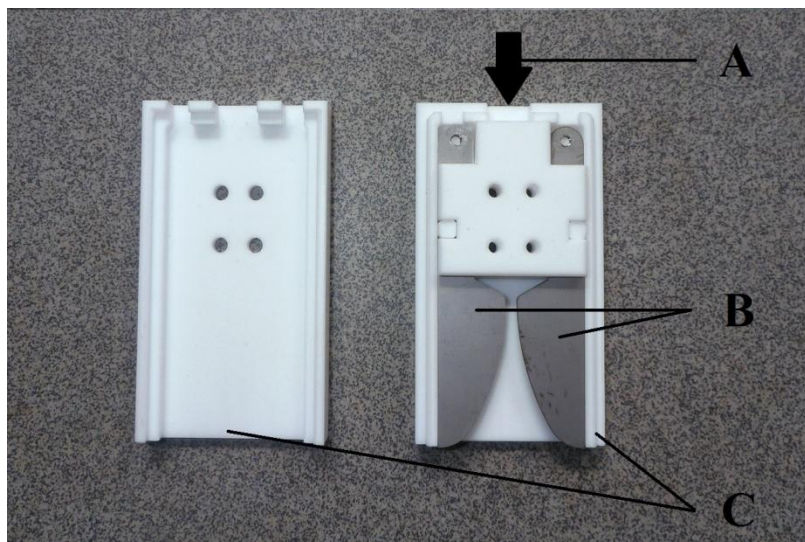
Zdroj je produktem firmy Radan, má napájecí napětí 10 kV, frekvenci 50 Hz a maximální proud 100 mA. Filtr zajišťující ochranu okolní sítě je taktéž od firmy Radan, typ FPT 10K-01. Plotr je od firmy CNC-Technik HEIZ, typ HIGH – Z S – 1000. Jeho pohon je zajištěn dvěma 4 krokovými motory NANOTEC. Jednotlivé pojezdy v osách mají hodnoty: $X = 1000$ mm, $Y = 600$ mm, $Z = 110$ mm. Maximální rychlost rychloposuvu je 2000 mm/min. Velikost stolu je 1330 x 680 mm [25]. Tlak stlačeného vzduchu je regulován redukčním ventilem na 0.3 MPa. Průtok stlačeného

vzduchu do atmosférické trysky je regulován průtokoměrem Omega FL 2008 a jeho hodnota je 40 l/min. Průtokoměr je umístěn v držáku, který je připevněn na plotru.



Obr. 11 Rám atmosférické trysky a filtru

- A. Elektrická průchodka - přívod napětí a stlačeného vzduchu*
- B. Filtr chránící před rušením okolní sítě*
- C. Rám*
- D. Atmosférická tryska*



Obr. 12 Atmosférická tryska

- A. Otvor pro přívod stlačeného vzduchu*
- B. Elektrody z nerezové oceli*
- C. Teflonový obal*

3.3 Použitý substrát a jeho příprava

Testovaným materiálem byl polypropylen *Polystone® P copolymer* od firmy Röchling Engineering Plastics KG. Jeho typické vlastnosti jsou vysoká pevnost, dobrá svařitelnost a výborná chemická a korozní odolnost. Obvyklé obory jeho použitelnosti jsou chemické aplikace, nádrže, obalový materiál i pro potravinářský průmysl, součásti ventilačních systémů a výroba nářadí. Základní vlastnosti jsou hustota 0.906 g/cm^3 , absorpce vody $< 0.1 \%$, mez kluzu 23 MPa , modul pružnosti v tahu 1100 MPa , vrubová houževnatost 0040 kJ/m^2 , teplota tání $162 - 165 \text{ }^\circ\text{C}$, dlouhodobá tepelná použitelnost od -30 do $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a krátkodobá tepelná použitelnost až do $150 \text{ }^\circ\text{C}$. V našem případě bylo u nemodifikovaného vzorku naměřeno povrchové napětí $28 - 30 \text{ mN/m}$.

Měření jsme prováděli na vzorcích o rozměrech cca $8 \times 3 \times 0,5 \text{ cm}$. Jejich příprava spočívala ve vyříznutí z desky dodané výrobcem a následného sražení hran, abychom se zbavili ostřin, které by mohly ovlivnit měření úhlu smáčení. Dále se jejich povrch očistil buničínovým tampónem s izopropylalkoholem ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).

3.4 Postup modifikace

Připravený vzorek byl umístěn na stůl plotru, atmosférická tryska byla přiblížena k povrchu vzorku a do softwaru byly zadány parametry modifikace, kterými jsou výška trysky nad substrátem a rychlost posuvu trysky. Hodnoty výšek atmosférické trysky nad substrátem byly 10, 15, 20, 25 mm. Modifikační rychlosti činily 5, 10, 15, 20 mm/s. Měření vyššími rychlostmi posuvu nám již zařízení neumožňovalo. Poté byl spuštěn stlačený vzduch, který měl průtok 40 l/min. Dále byl spuštěn zdroj, čímž se zapálil výboj, a nakonec byl spuštěn posuv trysky. Tryska konala pohyb nad substrátem tam a zpět vždy o 10 mm posunutá ve směru osy Y. Po skončení procesu modifikace a sejmutí z plotru byly všechny vzorky pečlivě označeny. Dále bylo provedeno měření a vyhodnocení dané modifikace.

3.5 Výsledky

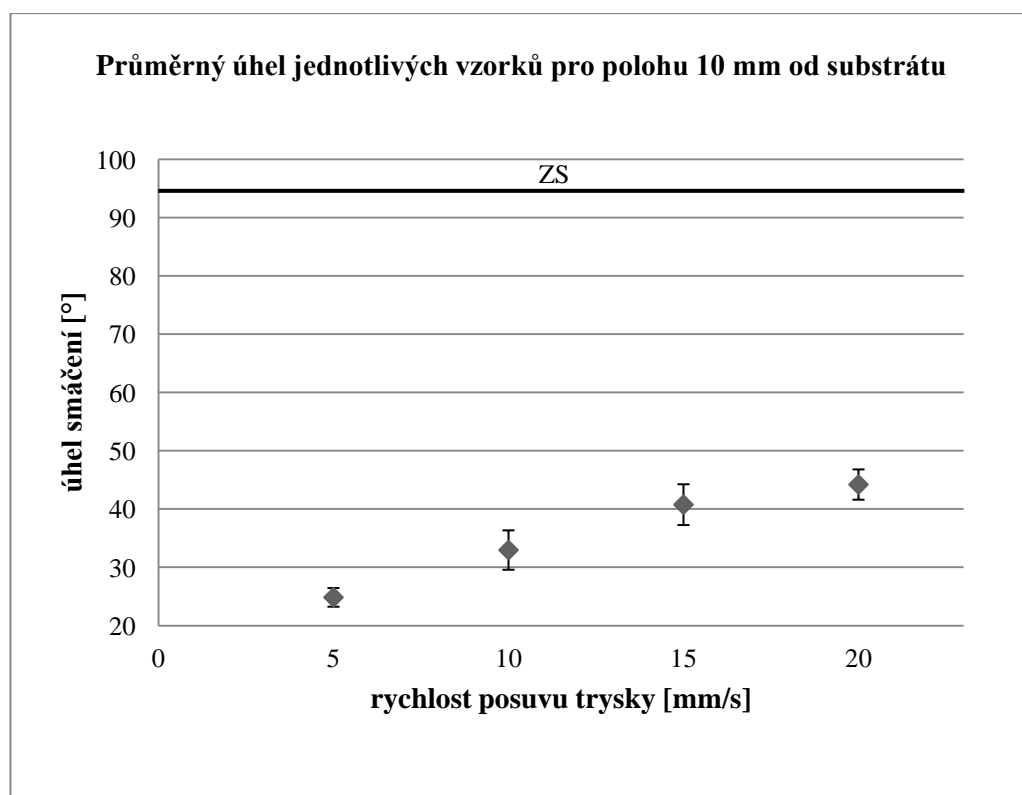
3.5.1 Měření kontaktního úhlu kapkovou metodou

Tab. 1 Vzorek 0 - Zero sample – nemodifikovaný vzorek

měření č.	naměřený úhel [°]
1	93,4
2	95,1
3	94,5
4	94,8
5	95,3
6	96,2
7	94,9
8	94,2
9	97,1
10	94,9
průměr	95,04
směrodatná odchylka	0,97

Tab. 2 Výška trysky nad vzorkem: $h = 10 \text{ mm}$

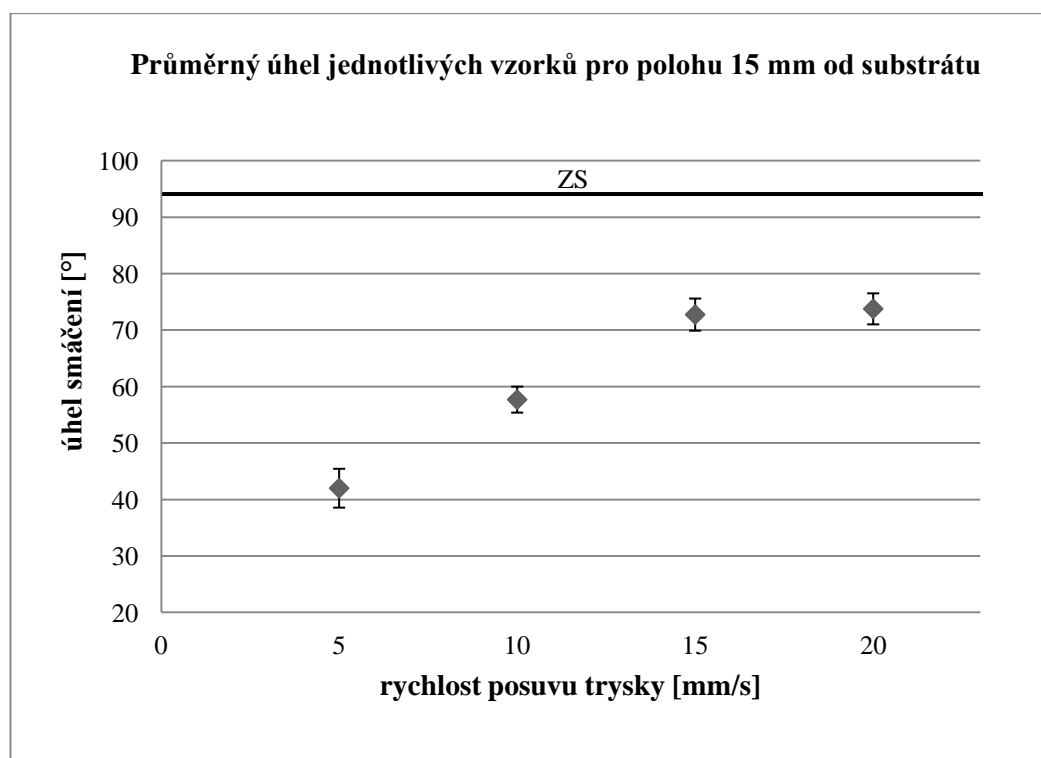
Měření č.	Naměřený úhel [°]			
	Rychlost [mm/s]			
	5	10	15	20
	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4
1	21,1	40,4	35,2	38,3
2	23,7	30,6	39,1	40,9
3	20,1	36,2	50,4	37,4
4	24,8	41,8	50,7	37,5
5	28,7	33,2	33,7	47,4
6	22,7	36,8	31,3	54
7	29,8	37,1	48,8	48,2
8	22	23,3	35,3	46,3
9	27,6	19,6	45,6	45,3
10	28,1	30,8	37,6	46,9
průměr	24,86	32,98	40,77	44,22
směrodatná odchylka	3,28	6,76	7,01	5,21



Graf 1 Průměrný úhel jednotlivých vzorků pro polohu 10 mm od substrátu

Tab. 3 Výška trysky nad vzorkem: $h = 15 \text{ mm}$

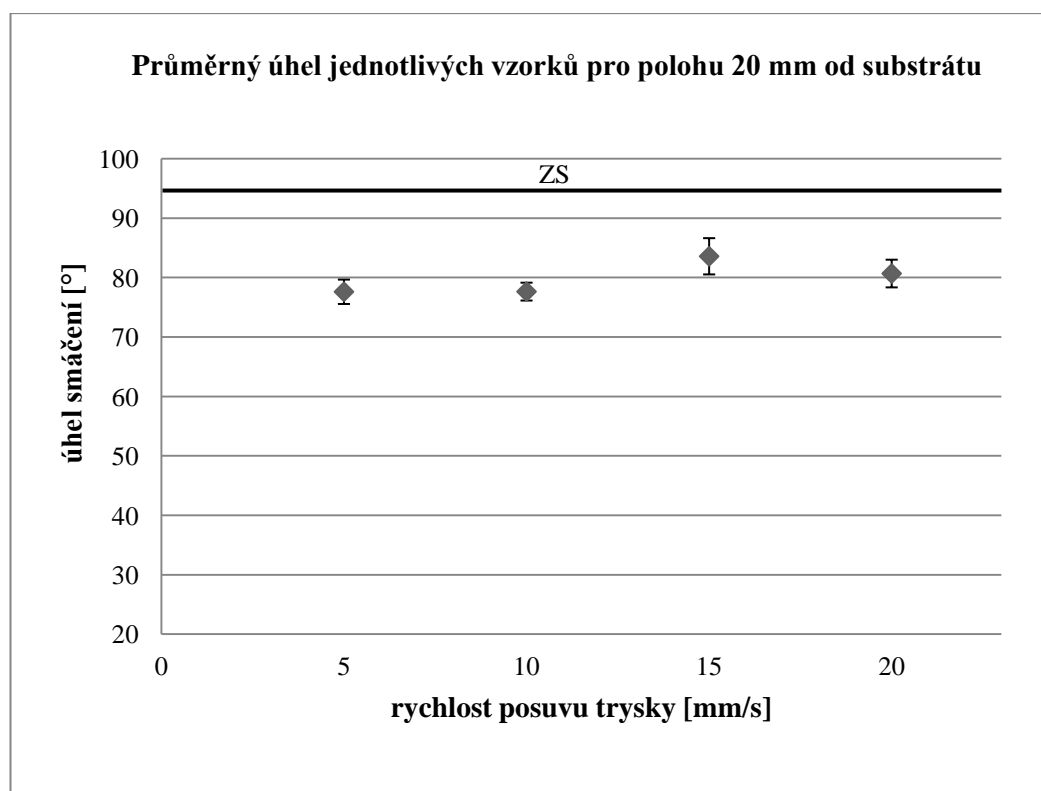
Měření č.	Naměřený úhel [°]			
	Rychlost [mm/s]			
	5	10	15	20
	Vzorek 5	Vzorek 6	Vzorek 7	Vzorek 8
1	56	51,6	76,9	69,3
2	48,1	49,4	76,6	73,4
3	33,5	62	79,2	83,5
4	48,3	62,8	78,9	75,7
5	40,4	59,1	72,4	65,5
6	39,9	61,6	76	72,9
7	44	54,9	68,3	71,7
8	40,8	55,4	71,5	81,7
9	36,4	63,9	60,3	67,4
10	32,8	56,4	67,5	76,7
průměr	42,02	57,71	72,76	73,78
směrodatná odchylka	6,88	4,7	5,71	5,51



Graf 2 Průměrný úhel jednotlivých vzorků pro polohu 15 mm od substrátu

Tab. 4 Výška trysky nad vzorkem: $h = 20 \text{ mm}$

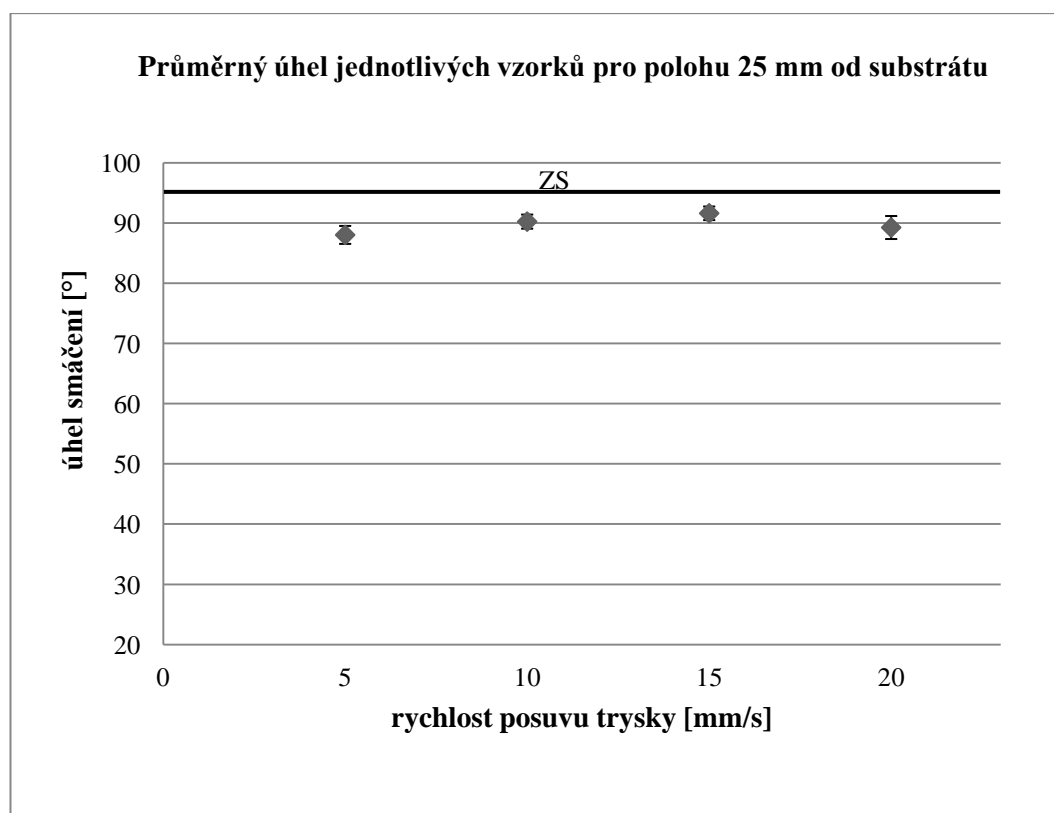
Měření č.	Naměřený úhel [°]			
	Rychlost [mm/s]			
	5	10	15	20
	Vzorek 9	Vzorek 10	Vzorek 11	Vzorek 12
1	75,1	75,1	90,1	77
2	71,8	76,7	86,4	80
3	83,4	75,9	82,1	87,4
4	83,3	76,8	89,4	81,2
5	82,8	79,1	91,5	78,8
6	78,7	75,2	75,1	85,1
7	76	73,2	77,1	80,7
8	77,4	78,7	80,6	70,3
9	75,3	83,4	88,7	85,9
10	72,4	82,4	74,9	80,5
průměr	77,62	77,65	83,59	80,69
směrodatná odchylka	4,11	3,09	6,11	4,66



Graf 3 Průměrný úhel jednotlivých vzorků pro polohu 20 mm od substrátu

Tab. 5 Výška trysky nad vzorkem: $h = 25 \text{ mm}$

Měření č.	Naměřený úhel [°]			
	Rychlost [mm/s]			
	5	10	15	20
	Vzorek 13	Vzorek 14	Vzorek 15	Vzorek 16
1	89,6	90,3	90,3	82,1
2	81,1	92,6	93,8	94,4
3	90,6	93,8	93,3	91,9
4	91,3	89,2	90,8	91,2
5	88,9	92,5	94,3	90,3
6	91,3	86,8	90,1	88,3
7	88,8	86,2	89,9	90,2
8	85,9	89,4	92,1	84,3
9	86,2	91,5	94,5	86,1
10	86,6	90,1	87,1	93,8
průměr	88,03	90,24	91,62	89,26
směrodatná odchylka	2,99	2,34	2,26	3,82



Graf 4 Průměrný úhel jednotlivých vzorků pro polohu 25 mm od substrátu

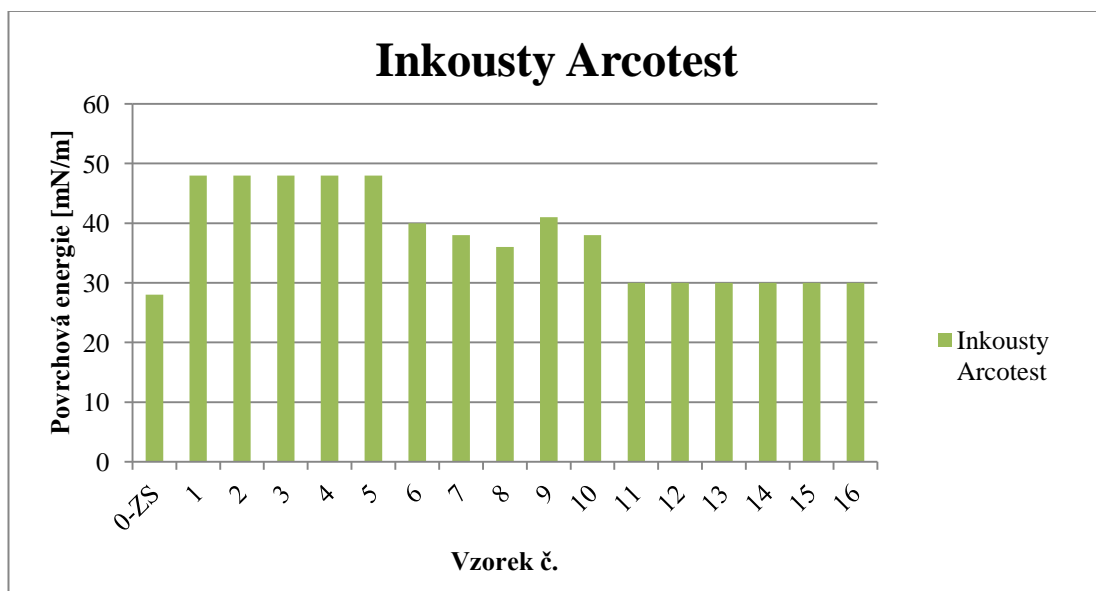
Tab. 6 Souhrn všech měření kapkovou metodou

Vzorek č.	Výška trysky [mm]	Rychlost posuvu trysky [mm/s]	Průměr [°]	Směrodatná odchylka
0 - ZS	-	-	95,04	0,97
1	10	5	24,86	3,28
2	10	10	32,98	6,76
3	10	15	40,77	7,01
4	10	20	44,22	5,21
5	15	5	42,02	6,88
6	15	10	57,71	4,7
7	15	15	72,76	5,71
8	15	20	73,78	5,51
9	20	5	77,62	4,11
10	20	10	77,65	3,09
11	20	15	83,59	6,11
12	20	20	80,69	4,66
13	25	5	88,03	2,99
14	25	10	90,24	2,34
15	25	15	91,62	2,26
16	25	20	89,26	3,82

3.5.2 Měření povrchové energie inkousty Arcotest

Tab. 7 Měření povrchové energie inkousty Arcotest

Vzorek č.	Výška trysky [mm]	Rychlost posuvu trysky [mm/s]	Povrchová energie [mN/m]
0 - ZS	-	-	28
1	10	5	>48
2	10	10	>48
3	10	15	>48
4	10	20	>48
5	15	5	>48
6	15	10	38 - 41
7	15	15	38
8	15	20	36
9	20	5	41
10	20	10	38
11	20	15	28 - 32
12	20	20	28 - 32
13	25	5	28 - 32
14	25	10	28 - 32
15	25	15	28 - 32
16	25	20	28 - 32

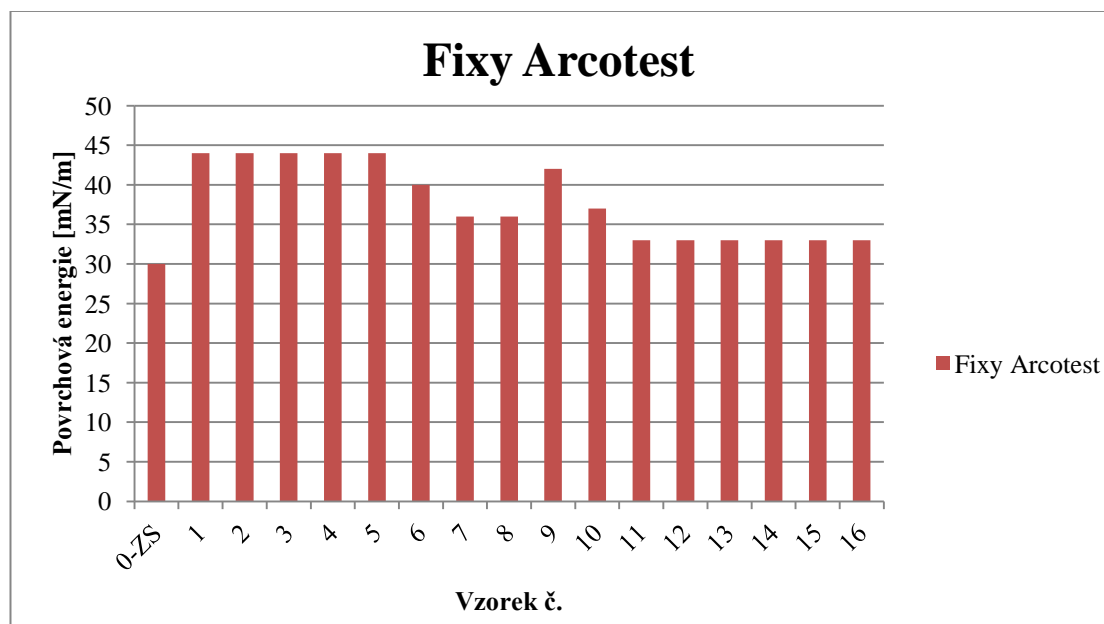


Graf 5 Měření povrchové energie inkousty Arcotest

3.5.3 Měření povrchové energie fixy Arcotest

Tab. 8 Měření povrchové energie fixy Arcotest

Vzorek	Výška trysky [mm]	Rychlost posuvu trysky [mm/s]	Povrchová energie [mN/m]
0 - ZS	-	-	30
1	10	5	>44
2	10	10	>44
3	10	15	>44
4	10	20	>44
5	15	5	>44
6	15	10	40
7	15	15	36
8	15	20	36
9	20	5	42
10	20	10	36 - 38
11	20	15	30 - 36
12	20	20	30 - 36
13	25	5	30 - 36
14	25	10	30 - 36
15	25	15	30 - 36
16	25	20	30 - 36



Graf 6 Měření povrchové energie fixy Arcotest

4. Diskuze výsledků

Zjištěné hodnoty prokázaly pozitivní vliv plazmové modifikace na modifikovaný polypropylen, kdy účelem modifikačního procesu bylo zlepšení povrchových vlastností, především povrchové energie a smáčivosti. Zlepšení povrchových vlastností je výsledkem působení aktivních částic na organický povrch materiálu, kde dochází k navázání nových funkčních skupin, v našem případě především OH skupin, na řetězec polymeru. Chemické změny na povrchu mohou být sledovány např. metodou ESCA, což je však nad rámec bakalářské práce.

Hodnoty modifikace byly zjišťovány v závislosti na výšce atmosférické trysky nad substrátem a v závislosti na rychlosti posuvu trysky. Nemodifikovaný vzorek měl povrchovou energii 28 – 30 mN/m, což ho činilo nevhodným pro různé průmyslové aplikace, jako jsou např. lepení, barvení či potiskování. K těmto účelům je nutné, aby měl polypropylen povrchovou energii minimálně 38 mN/m. Nad touto hranicí by měla být přilnavost již zmíněných lepidel, laků a barev vyhovující. Tuto hodnotu jsme bez problémů překročili v první sadě měření, kdy byla výška trysky 10 mm nad modifikovaným substrátem. V tomto případě byly hodnoty povrchové energie dokonce vyšší než 48 mN/m (tab. 7, 8, graf 5, 6). Požadovanou hodnotu 38 mN/m se nám podařilo překročit i v druhé sadě měření, výška trysky nad substrátem byla 15 mm, při prvních dvou rychlostech 5 a 10 mm/s. U dalších dvou rychlostí se hodnoty pohybovaly kolem 38 mN/m (tab. 7, 8, graf 5, 6). Ve třetí sadě měření, kdy výška trysky činila 20 mm nad substrátem, byly získány zajímavé výsledky modifikace u prvních dvou nižších rychlostí. Hodnoty u zbývajících rychlostí již požadovanou hodnotu modifikace nedosahovaly (tab. 7, 8, graf 5, 6). U poslední sady měření, kde výška trysky nad substrátem byla 25 mm, bylo znatelné mírné zlepšení hodnot povrchové energie oproti nemodifikovanému vzorku. Naměřené hodnoty povrchové energie se pohybovaly mezi 28 – 32 mN/m, měřeno inkousty Arcotest, viz tab. 7, graf 5 a mezi 30 – 36 mN/m, měřeno fixy Arcotest, viz tab. 8 a graf 6. Pro požadované využití jsou však tyto hodnoty nedostačující.

Z výše popsaného je patrné, že nejlepších hodnot modifikace bylo dosaženo při nejmenší rychlosti posuvu trysky 5 mm/s. Modifikační proces je pak ale velmi zdlouhavý. Z časového hlediska se jeví jako ideální použití varianty s nejmenší výškou trysky nad substrátem – 10 mm a největší rychlostí trysky – 20 mm/s.

V případě, že by bylo zapotřebí použít větší výšku trysky nad substrátem kvůli nerovnému modifikovanému povrchu, použil bych výšku trysky nad substrátem 15 mm a rychlost posuvu trysky 10 mm/s. Při těchto variantách modifikace nám naměřené výsledky zaručují dosažení potřebných 38 mN/m viz tab.7, 8 a graf 5, 6.

Součástí vyhodnocování modifikace bylo i měření kontaktního úhlu. Jeho hodnoty se provedenou modifikací snižovaly. Největší zmenšení kontaktního úhlu jsme zaznamenali u nejintenzivněji modifikovaného vzorku č. 1 (výška trysky 10 mm, rychlost posuvu trysky 5 mm/s). U tohoto vzorku došlo ke snížení z původních $95,04^{\circ}$ na $24,86^{\circ}$ viz tab. 6, graf 1.

Při měření se potvrdila domněnka, že čím je menší výška trysky nad substrátem a čím je menší rychlost posuvu trysky, tím jsou výsledné hodnoty modifikace vyšší. Modifikovaný substrát je podroben větší intenzitě plazmového výboje po delší dobu. Dále byla prokázána relativní snadnost aplikace atmosférického plazmatu pomocí atmosférické trysky. Metoda je vhodná ke kontinuálním procesům, kde v poslední době nahrazuje modifikaci plamenem, která je limitována tepelnou degradací polymerů. Trysky lze řadit vedle sebe, čímž se dá dosáhnout větší modifikované plochy. Mezi její výhody lze dále zařadit její nízké provozní náklady, vysokou přidanou hodnotu, minimální tepelné ovlivnění povrchu, možnost opracování složitějších trojrozměrných objektů a snadné integrování do výrobního procesu bez nutnosti nákladné reorganizace výrobní linky. Na druhou stranu je nutné uvést, že je zapotřebí stlačeného vzduchu. V případě, že ve výrobních prostorech stlačený vzduch zaveden není, je nutné pořízení kompresoru a rozvodů stlačeného vzduchu. Dále při tomto procesu modifikace vzniká ozón, který je nutné odsávat. Modifikace atmosférickou tryskou se také vyznačuje poměrně velkou hlučností.

5. Závěr

Cílem bakalářské práce bylo zlepšení povrchových vlastností polypropylenu, především jeho povrchové energie a smáčivosti, za použití metody atmosférické plazmové modifikace povrchu. Dále byl sledován vliv výšky atmosférické trysky nad substrátem a rychlost posuvu trysky na výsledné modifikace.

U všech vzorků se podařilo zlepšit povrchové vlastnosti. Nejlepších výsledků dosahovaly modifikace s nejmenší výškou trysky nad substrátem a s nejmenší rychlostí trysky. Naopak nejmenších hodnot modifikace bylo dosaženo při použití největší výšky trysky nad substrátem. Tyto hodnoty však již nevyhovují požadavku o dosažení 38 mN/m. Jako nejefektivnější kombinace výšky trysky nad substrátem a rychlosti posuvu trysky i z hlediska následného použití v průmyslových aplikacích se jeví kombinace nejmenší výšky a největší rychlosti trysky. U této modifikace bylo dosaženo dobrých výsledků zároveň při vyhovující rychlosti.

Po plazmové modifikaci byl také zjištěn pokles kontaktního úhlu, opět v závislosti na výšce a rychlosti trysky vůči substrátu. Největší pokles kontaktního úhlu byl zaznamenán u modifikace s nejmenší výškou a nejmenší rychlostí trysky vůči substrátu.

Ze zde uvedených skutečností a naměřených hodnot plyne, že byl prokázán pozitivní vliv atmosférické plazmové modifikace na povrchové vlastnosti polypropylenu. Taktéž výška trysky nad substrátem a rychlost posuvu trysky vůči substrátu hrají významnou roli při modifikaci povrchu materiálu atmosférickou tryskou.

6. Zdroje

- [1] HLADÍK, Jan. *Aplikace plazmových technologií pro úpravy a zušlechťování povrchů práškových hmot*. Liberec, 2007. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
- [2] Lontech.cz. LONSKÝ, Jiří. *Plasma systems* [online]. [cit. 2012-03-14]. Dostupné z: http://www.lontech.cz/files/plasmatreat_/plasmatreat_co_je_plasma.pdf
- [3] ČECH, Vladimír a Radek PŘIKRYL. Mmspektrum.com. *Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav* [online]. 2005, 13.04.2005 [cit. 2012-03-29]. ISSN 1612-8869. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/vakuove-a-plazmochemicke-techniky-povrchovych-uprav.html>
- [4] BUBLÍKOVÁ, Petra. *Mechanické vlastnosti struktur kov - polymer*. Plzeň, 2010. Dostupné z: [http://old.fst.zcu.cz/_files_web_FST/_SP_FST\(SVOC\)/_2010/_sbornik/PapersPdf/Bc/Bublikova_Petra.pdf](http://old.fst.zcu.cz/_files_web_FST/_SP_FST(SVOC)/_2010/_sbornik/PapersPdf/Bc/Bublikova_Petra.pdf). Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce doc. Ing. O. Bláhová, Ph.D.
- [5] Surface-treat.cz. *Plazmová technologie úpravy povrchu* [online]. [cit. 2012-03-29]. Dostupné z: <http://www.surface-treat.cz/?q=technologie>
- [6] POLÁCHOVÁ, Lucie. *Studium rozkladu těkavých uhlovodíků v nerovnovážném plazmatu klouzavého obloukového výboje za atmosférického tlaku*. Brno, 2008. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=4882. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.
- [7] HUDEČEK, Ondřej a Tomáš SEDLÁČEK. *Povrchové úpravy plastových výrobků plazmou*. Zlín. Dostupné z: http://www.plastr.cz/files/new35/144-Povrchove_upravy_plastovych_vyrobku_plazmou.pdf. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [8] SVOBODA, Tomáš. *Lokální modifikace povrchu plazmovou tužkou*. Brno, 2007. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/150515/prif_b/Bakalarska_prace__T.S._2007.pdf. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Mgr. Miloš Klíma, Ph.D.
- [9] *Radiofrekvenční a mikrovlnné plazma*. Zlín. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_07.pdf. Studijní text. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

- [10] GROSSMANNOVÁ, Hana. *Diagnostika rozkladu těkavých organických látek v klouzavém obloukovém plazmatickém výboji*. Brno, 2008. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=10986. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [11] *Druhy plazmatických reaktorů*. Zlín. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_08.pdf. Studijní text. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [12] Lontech.cz. LONSKÝ, Jiří. *Úprava povrchu folie korunou* [online]. [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.lontech.cz/files/novinky/uprava-povrchu-folie-koronou.pdf>
- [13] PÍCHAL, Jan, Jan HLADÍK a Petr ŠPATENKA. Atmospheric-Air Plasma Surface Modification of Polyethylene Powder. *Plasma Processes and Polymers*. 2009, roč. 6, č. 2, s. 148-153. ISSN 1612-8850. DOI: 10.1002/ppap.200800080. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ppap.200800080/abstract>
- [14] BERNÁT, Jan. *Elektrické charakteristiky bariérového výboje pro sterilizaci mikroorganismů*. Brno, 2010. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=31022. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce doc. RNDr. Milada Bartlová, Ph.D.
- [15] BILÍK, Jiří. *Studium volné povrchové energie plazmaticky opracovaných povrchů materiálů*. Brno, 2010. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/35486/prif_b/Bakalarka-1_stat.pdf. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce RNDr. Vilma Buršíková, Ph.D.
- [16] Povrchové napětí. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA) [cit. 2012-03-14]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Povrchov%C3%A9_nap%C4%9Bt%C3%AD
- [17] Arcotest.net. *Fixy a inkousty Arcotest* [online]. [cit. 2012-03-14]. Dostupné z: <http://www.arcotest.net/resources/arcotest+english.pdf>
- [18] Proinex.cz. *Fixy a inkousty Arcotest* [online]. [cit. 2012-03-21]. Dostupné z: <http://www.proinex.cz/arcotest-fixy-a-inkousty.html>
- [19] Polypropylen. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. [cit. 2012-03-14]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>
- [20] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [21] Petroleum.cz. *Polypropylen* [online]. [cit. 2012-03-14]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/polypropylen.aspx>

- [22] Ne.polyplasty.cz. *Polypropylen* [online]. [cit. 2012-03-14]. Dostupné z: <http://ne.polyplasty.cz/index.php?page=polypropylen-pe>
- [23] Salum.cz. *Lakování plastů* [online]. 2011 [cit. 2012-03-22]. Dostupné z: <http://www.salum.cz/index.php/salum-praskove-lakovani-praskova-lakovna-komaxitovani-komaxit-5/24-salum-lakovani-plastu-cast-1>
- [24] Advex-instruments.cz. *See scan* [online]. [cit. 2012-03-14]. Dostupné z: http://www.advex-instruments.cz/index.php?option=com_content&task=view&id=1&Itemid=26
- [25] Cnc-router-routers.com. *Plotr typ HIGH – Z S – 1000* [online]. [cit. 2012-04-23]. Dostupné z: http://www.cnc-router-routers.com/html/price_list_cnc_milling_machine.HTM

7. Seznam příloh

Příloha 1. Materiálový list polypropylenu *Polystone® P copolymer*

Polystone® P copolymer

Product characteristics

- High strength
- High weldability
- Excellent chemical and corrosion resistance

Typical field of application

- Chemical engineering and tank building
- Bottling and food industry
- Ventilation and equipment manufacturing

	Test method	Unit	Value
General properties			
Density	DIN EN ISO 1183-1	g/cm ³	0,906
Water absorption	DIN EN ISO 62	%	<0,1
Flammability (Thickness 3 mm / 6 mm)	UL 94		HB
Mechanical properties			
Yield stress	DIN EN ISO 527	MPa	23
Elongation at break	DIN EN ISO 527	%	>50
Tensile modulus of elasticity	DIN EN ISO 527	MPa	1100
Notched impact strength (charpy)	DIN EN ISO 179	kJ/m ²	0040
Shore hardness	DIN EN ISO 868	scale D	69
Thermal properties			
Melting temperature	ISO 11357-3	°C	162 – 165
Thermal conductivity	DIN 52612-1	W / (m * K)	0,20
Thermal capacity	DIN 52612	kJ / (kg * K)	1,70
Coefficient of linear thermal expansion	DIN 53752	10 ⁻⁶ K ⁻¹	120-190
Service temperature, long term	Average	°C	-30 ... 100
Service temperature, short term (max.)	Average	°C	150
Heat deflection temperature	DIN EN ISO 306, Vicat B	°C	85
Electrical properties			
Dielectric constant	IEC 60250		2,5
Dielectric dissipation factor (10 ⁶ Hz)	IEC 60250		0,00019
Volume resistivity	IEC 60093	Ω *cm	>10 ¹⁴
Surface resistivity	IEC 60093	Ω	>10 ¹⁴
Comparative tracking index	IEC 60112		600
Dielectric strength	IEC 60243	kV/mm	45

The data mentioned in this brochure are average values ascertained by current statistical returns and tests. The data above are provided purely for information and shall not be regarded as binding unless expressly agreed in a contract of sale.